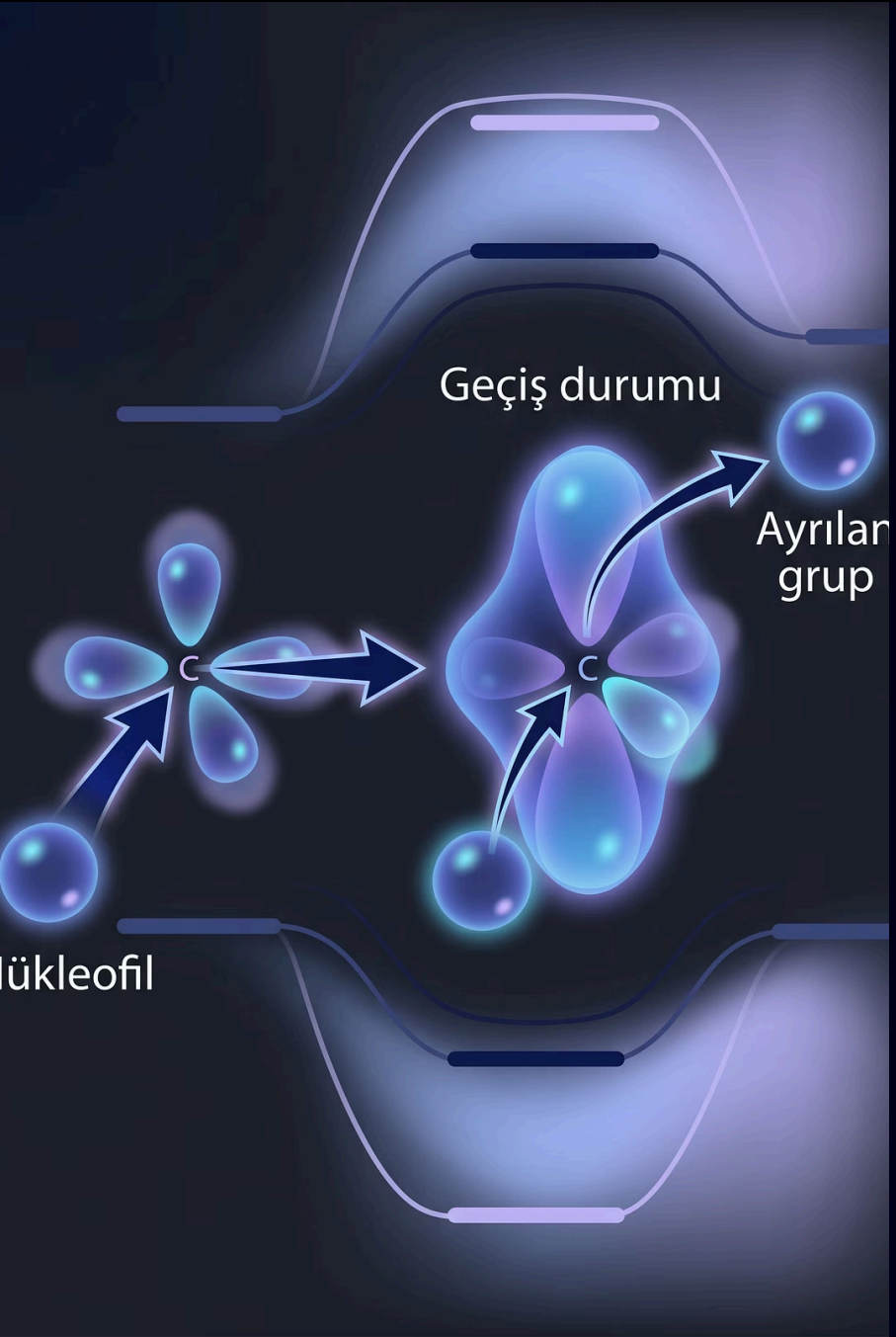


SN2 Mekanizması

Kinetik, Stereokimya ve Sterik Engelin Atomik Düzeyde İncelenmesi

Ders Sunumu — *Teradigma*

Tanım ve Kinetik Profil

SN2 — **Sübstitüsyon Nükleofilik 2-bimoleküler** — hız belirleyici basamağında substrat ve nükleofilin eş zamanlı etkileşimini gerektiren, tek basamaklı konsertif bir süreçtir.

Tek Basamaklı Süreç

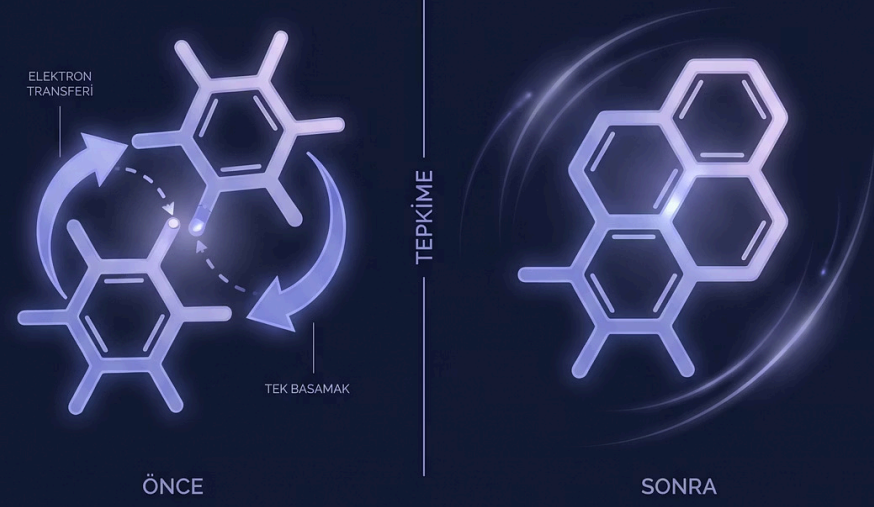
Ara ürün oluşmaz; bağ yapımı ve bağ kırılımı eş zamanlı gerçekleşir.

İkinci Dereceden Kinetik

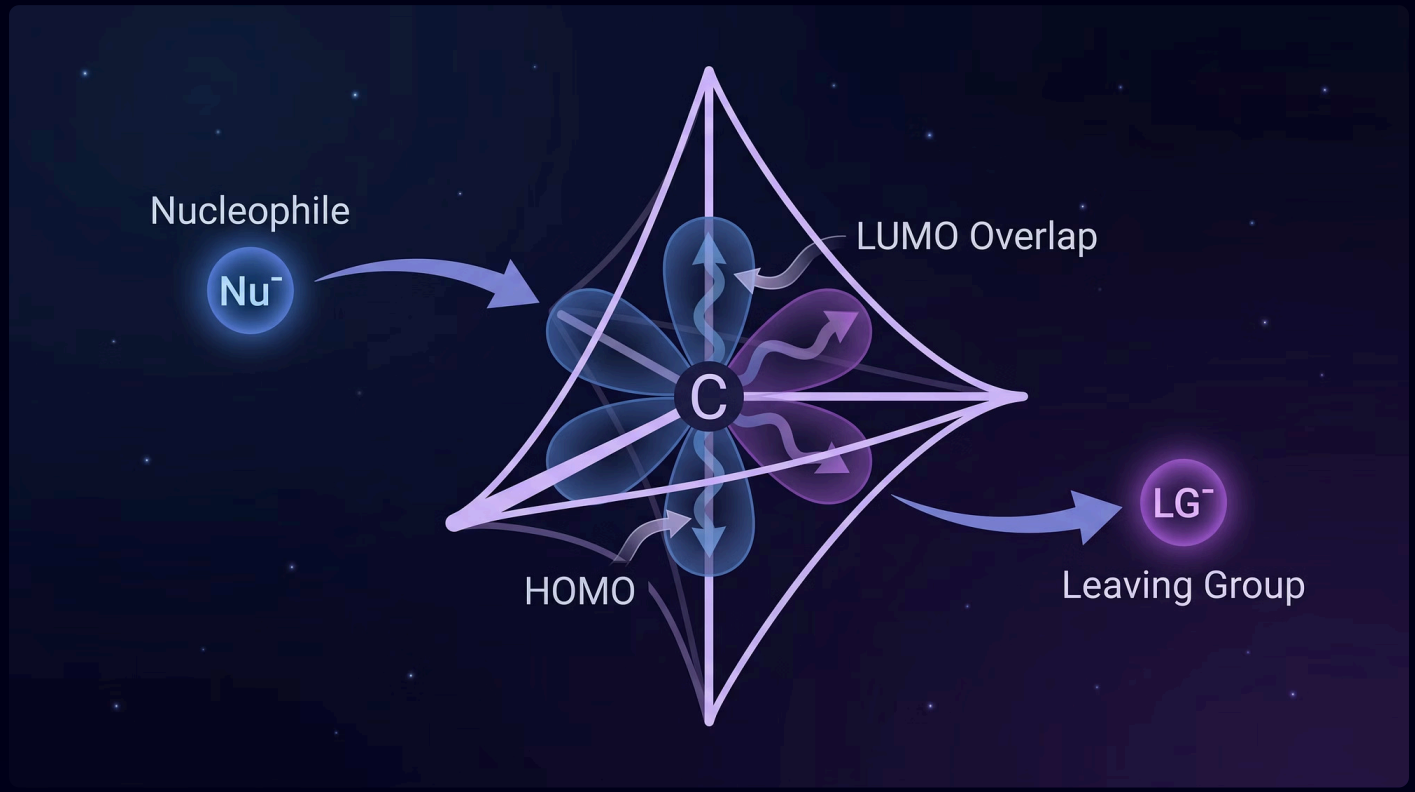
Reaksiyon hızı her iki bileşenin derişimiyle doğrusal olarak bağlantılıdır:
Hız = k [Nükleofil][Substrat]

k Sabitinin Bağımlılıkları

k sabiti; sıcaklık, çözücü ve yapısal özelliklere bağlı olarak değişir.



Geçiş Hali Geometrisi



Reaksiyonun en kritik aşaması olan Geçiş Hali'nde (Transition State — TS) merkezdeki karbon atomu geçici olarak **pentakoordine** bir yapı sergiler.

Eş Zamanlı Bağ Değişimi

Nükleofil ile karbon arasında yeni bağ oluşmaya başlarken, karbon ile ayrılan grup arasındaki bağ eş zamanlı olarak zayıflar.

FMO Teorisi

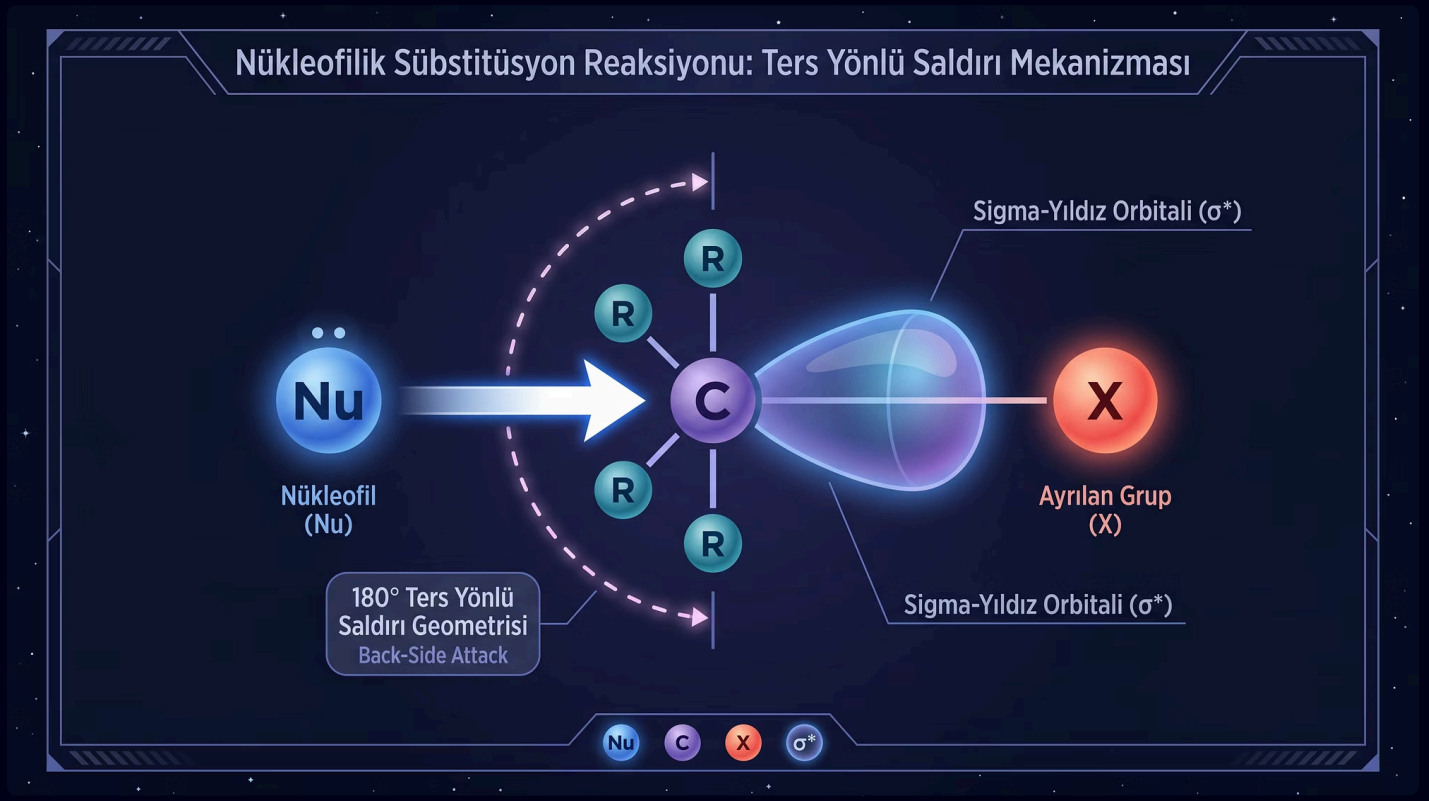
Sınır Orbital Teorisi çerçevesinde: nükleofilin HOMO'su, karbon-ayrılan grup bağının sigma* (LUMO) orbitaliyle örtüşür.

Orbital Konumu

Sigma* orbitalinin en büyük lobu karbon atomunun arkasında, ayrılan grupla 180° açı yapacak konumda yerleştirilmiştir.

Arkadan Saldırı Zorunluluğu

Sigma* orbitalinin konumu, nükleofilin yaklaşım yönünü geometrik olarak belirler: bu yaklaşım yalnızca ayrılan grubun tam karşı yönünden — yani "arkadan" — mümkündür.



Orbital Fazı Uyumu

Bu geometrik zorunluluk, orbital fazlarının uyumluluğundan (yapıcı girişim) kaynaklanır.

Enerji Yüzeyi Kanalı

Rastgele bir çarpışmanın değil, enerji yüzeyindeki belirli bir kanalın ürüne ulaşmayı mümkün kıldığı görülür.

Geometrik Kısıtlama

Sisteme yerleştirilmiş bu geometrik kısıtlama, reaksiyonu belirli bir yola sevk eder.

Walden Devrilmesi: Stereokimyasal Determinizm

Arkadan yaklaşım zorunluluğu, kaçınılmaz bir stereokimyasal sonuç doğurur: konfigürasyonun tamamen tersine dönmesi — **Walden Devrilmesi (Inversion)**.

1

Şemsiye Hareketi

Nükleofil bağlandıkça karbon atomuna bağlı diğer üç grup, ters dönen bir şemsiye gibi düzlemsel geçiş halinden geçer.

2

R → S Dönüşümü

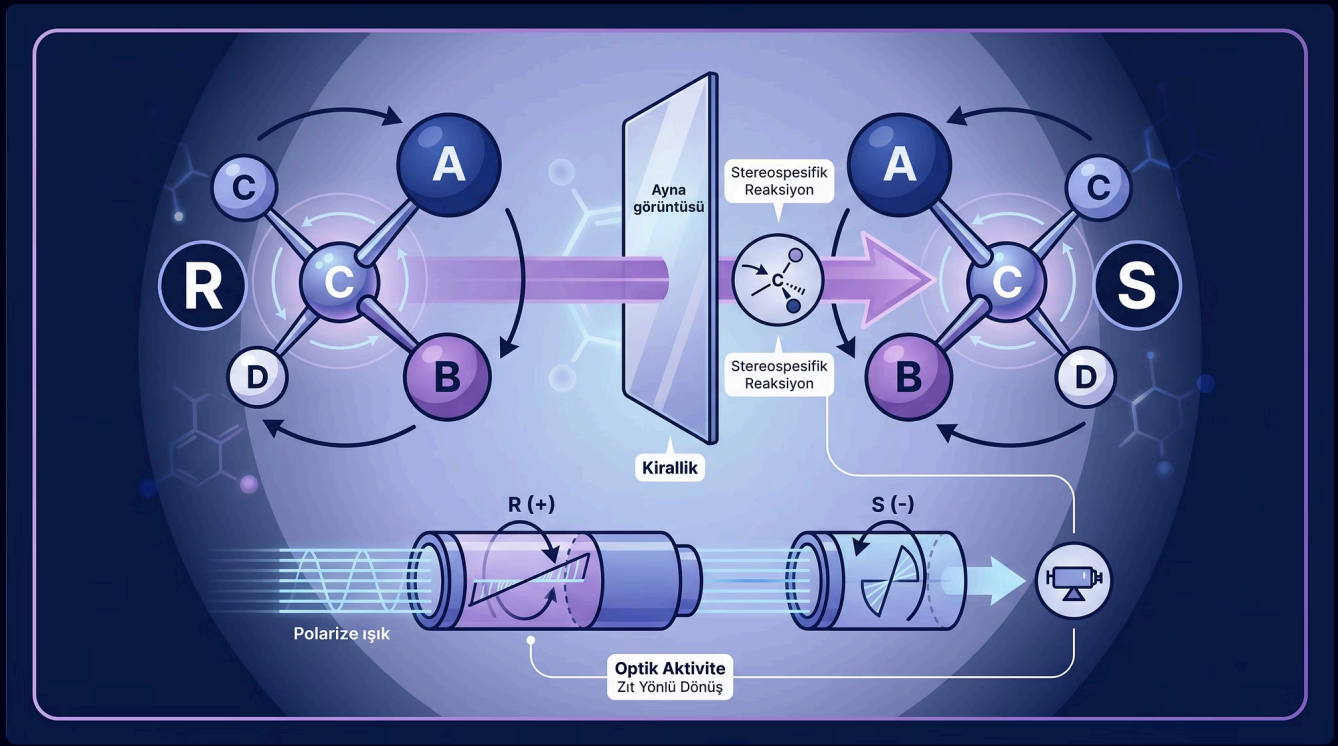
Kiral bir merkezde (R) konfigürasyonu spesifik olarak (S) konfigürasyonuna dönüştürülür.

3

Fiziksel Zorunluluk

Bu dönüşüm atomların bir tercihi değil; elektron bulutlarının itme kuvvetleri ve orbital fazı uyumunun zorunlu kıldığı fiziksel bir sonuçtur.

SN2 Reaksiyonu Stereospesifiktir



Walden devrilmesinin doğrudan sonucu olarak SN2 reaksiyonları stereospesifik bir nitelik taşır.

> Bir düşünce notu: Iradesiz ve şuursuz atomların bu geometrik hassasiyeti tutarlı biçimde sergilemesi, kendi içinde bir tasarım sorusunu gündeme taşımaktadır.

Girdi-Çıktı İlişkisi

Reaksiyonun çıktısı, girdinin geometrik yapısıyla kesin biçimde ilişkilendirilmiştir.

Tek Yönlü Dönüşüm

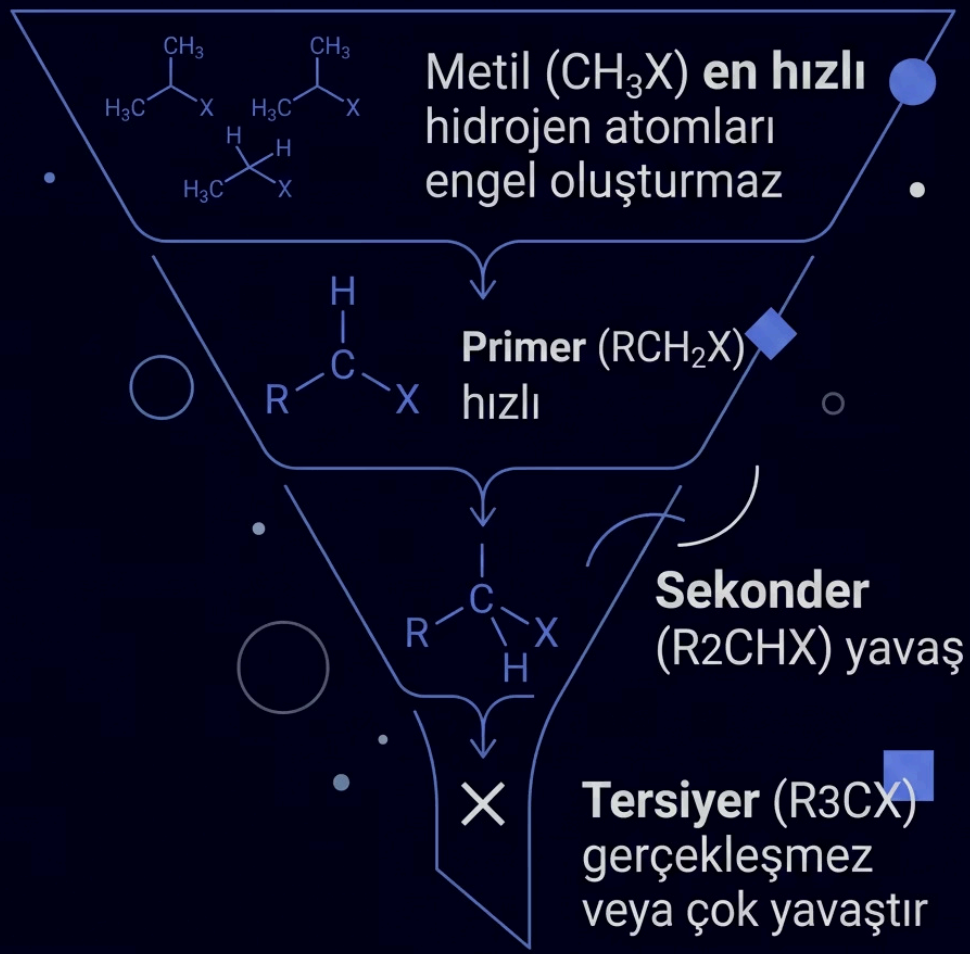
(R) başlangıç maddesi yalnızca (S) ürününe, (S) başlangıç maddesi yalnızca (R) ürününe dönüştürülür.

Mekanizma Belirleyiciliği

Aynı karbon atomlarından hangi kiral yapının elde edileceği, reaksiyon şartlarına ve mekanizmaya göre belirlenir.

Sterik Engel ve Reaktivite Sıralaması

Sterik engel, nükleofilin reaksiyon merkezine ulaşmasını fiziksel olarak zorlaştıran hacimsel kaplama etkisidir. Çevre grupları büyüdükçe "kabul konisi" daralır, geçiş halinin enerjisi yükselir.



Metil (CH_3X)
En hızlı — hidrojen atomları engel oluşturmaz.

Primer (RCH_2X)
Hızlı — tek alkil grubu sınırlı engel oluşturur.

Sekonder (R_2CHX)
Yavaş — iki alkil grubu kabul konisini daraltır.

Tersiyer (R_3CX)
Gerçekleşmez veya çok yavaştır — üç alkil grubu tam engel oluşturur.

Sterik Engelin İşlevi: Sadece Yavaşlatmak Değil

Sterik engel reaksiyonu yalnızca yavaşlatmaz; reaksiyon yolunu değiştiren bir faktör olarak işlev görür.

Tersiyer Yapılarda Engelleme

Tersiyer yapılarda üç alkil grubunun oluşturduğu hacimsel yapı, nükleofilin arkadan yaklaşmasını engeller.

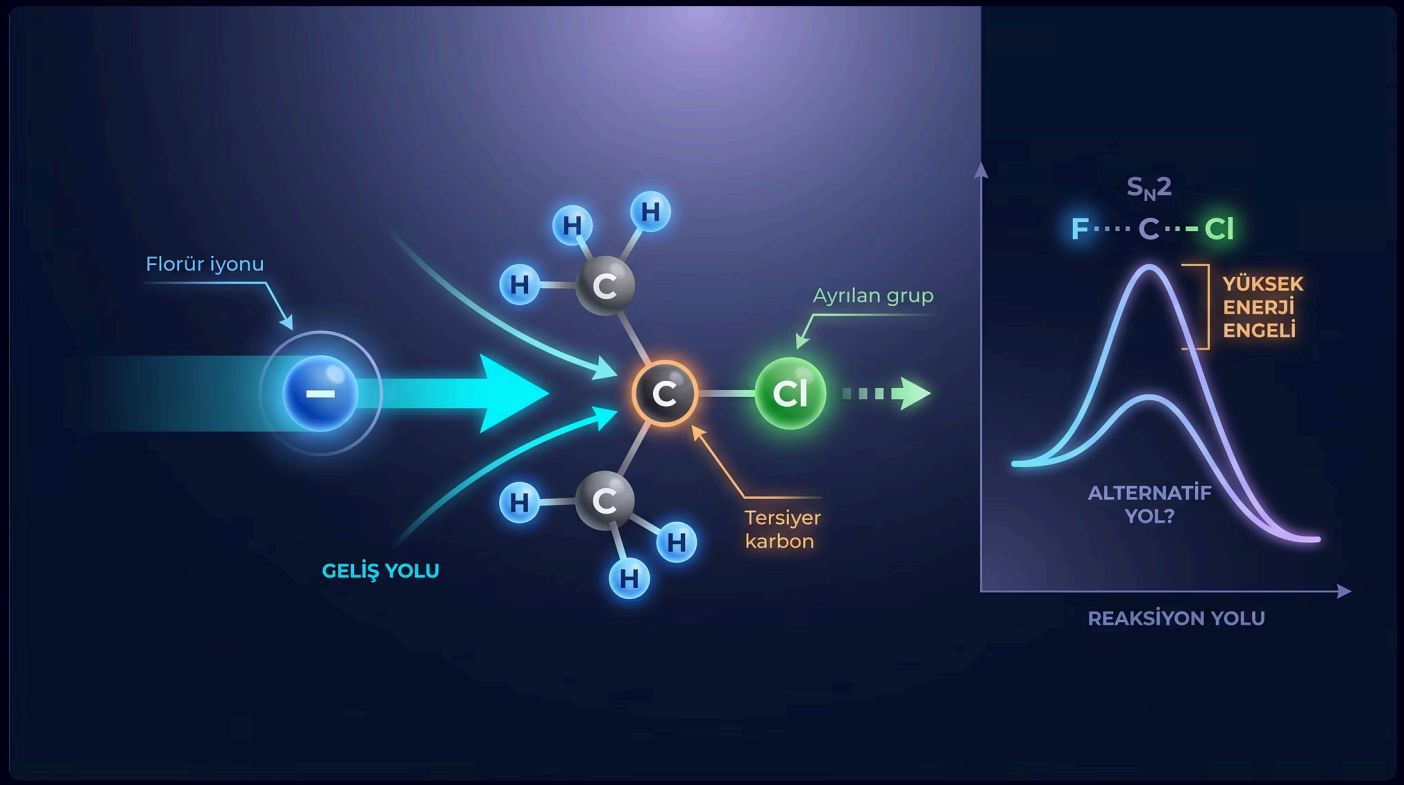
Mekanizma Değişimi

Bu durumda sistem SN1 veya E2 mekanizmasına yönlendirilir.

Enerji Yüzeyi Metaforu

Madde engeli "aşıp aşmamaya karar vermez"; enerji yüzeyindeki en uygun vadiye doğru akar.

Gaz Fazında Sterik Engelin Sorgulanması



2022'de *Nature Communications*'da yayımlanan Wan ve ekibinin çalışması, sterik engele ilişkin yerleşik anlayışı sarsmıştır.

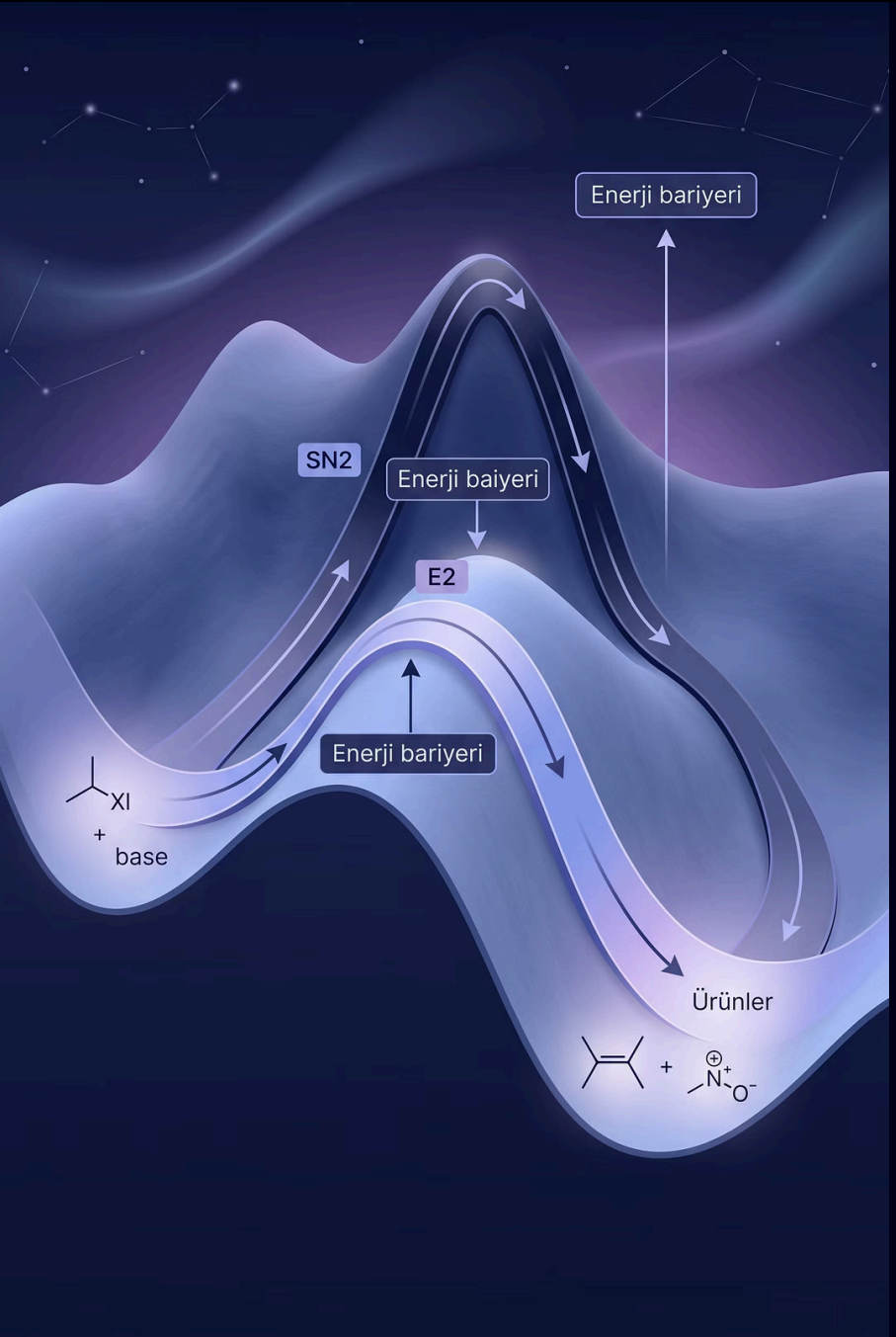
İncelenen sistem: $F^- + (CH_3)_3CCl$ (tersiyer bütil klorür)

Geleneksel Görüş

Tersiyer yapıda SN2 reaksiyonu imkansız kabul edilirdi.

Şaşırtıcı Bulgu

Rakip E2 yolu yapay olarak engellendiğinde, "içsel" (intrinsic) SN2 reaktivitesinin şaşırtıcı derecede yüksek olduğu tespit edildi.



Sterik Engel: Duvar mı, Rekabet mi?

Wan ve ekibinin bulgusu, sterik engelin mutlak bir bariyer olmadığını ortaya koymuştur.

Gerçek Sebep

Tersiyer yapılarda SN2'nin gerçekleşmemesinin sebebi, atomların fiziksel olarak çarpışıp geri dönmesi değildir.

Enerji Rekabeti

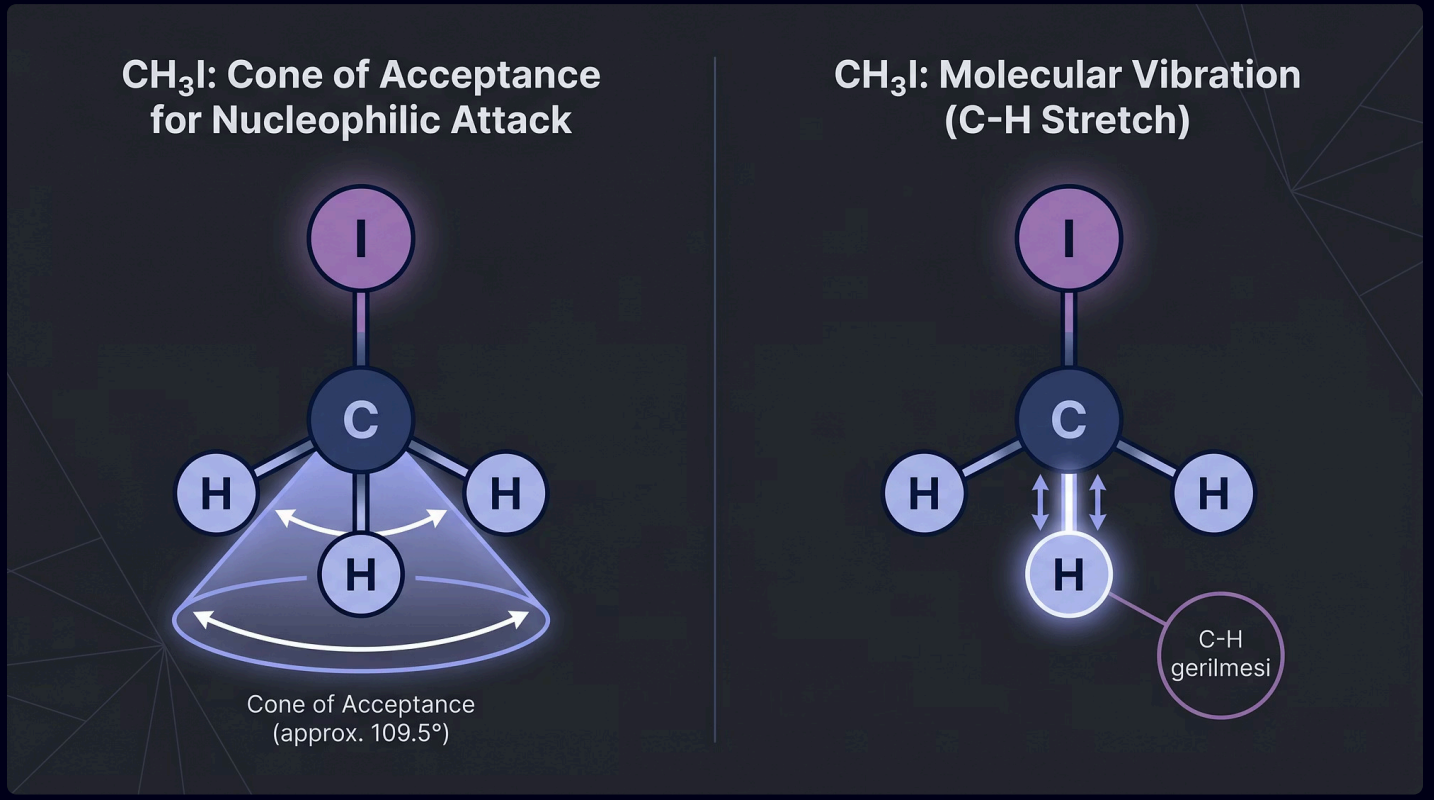
E2 reaksiyon yolunun daha düşük bir enerji bariyerine sahip olması, sistemi bu kanala yönlendirir.

Yeni Tanım

Engel bir "duvar" değil; enerji yüzeyinde bir rekabet meselesidir.

Kabul Konisi ve Titreşimsel Kontrol

Reaksiyonun gerçekleşmesi için nükleofilin yalnızca doğru taraftan gelmesi yetmez; belirli bir açı aralığında ve molekülün belirli bir titreşim modunda olması gerekir.



Titreşimsel Aktivasyon

Cl^- + CH_3I sisteminde C-H bağı gerilme titreşiminin uyarılması, kabul konisini genişletir ve reaktiviteyi artırır.

Rotasyonel Engelleme

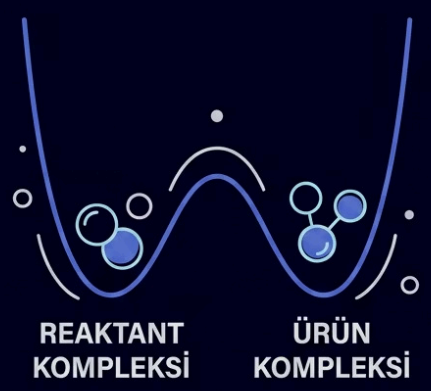
Molekülün dönme (rotasyon) hareketi, nükleofilin yaklaşma yolunu kapatarak reaksiyonu engelleyebilir.

Çift Zorunluluk

Reaksiyonun gerçekleşmesi için moleküllerin hem enerjiye hem de doğru yönelime (oryantasyona) sahip olacak şekilde sevk edilmesi zorunludur.

Gaz Fazı ile Çözelti Fazının Karşılaştırılması

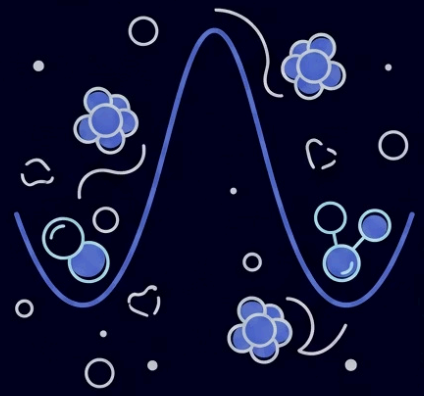
GAZ FAZI



Düşük veya negatif bariyer.

Kararlı ara yapılar.

ÇÖZELTİ FAZI



Yüksek bariyer (desolvasyon maliyeti).

Çözücü molekülleriyle artan sterik etki.

Enerji yüzeyi (PES) açısından iki ortam belirgin biçimde ayrışır.

Gaz Fazı

Genellikle çift kuyulu (double-well); reaktan ve ürün kompleksleri kararlı minimumlardır; bariyer düşüktür, bazen negatiftir.

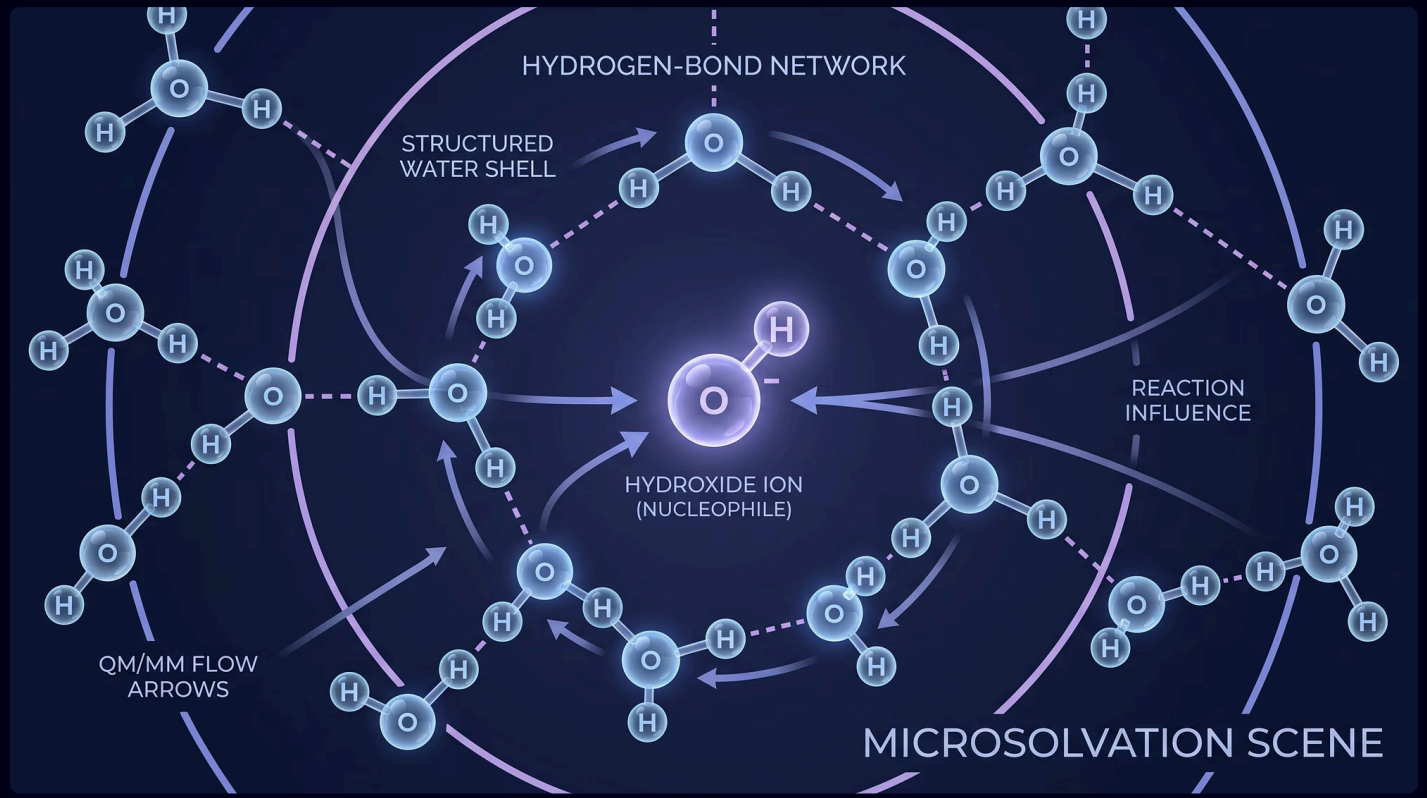
Çözelti Fazı

Genellikle tek tepeli (unimodal); çözücü kabuğunun sıyrılması (desolvasyon) ek enerji maliyeti doğurduğundan bariyer yüksektir.

Sterik Etki Amplifikasyonu

Sterik etki, çözelti fazında çözücü moleküllerinin katılımıyla daha da belirginleşir.

Çözücünün Düzenleyici Rolü: Mikrosolvasyon



Geleneksel örtük çözücü modelleri çözücüyü sabit bir dielektrik sabiti olarak ele alırken, yeni nesil QM/MM çalışmaları tekil çözücü moleküllerinin kritik etkisini gözler önüne sermiştir.

Tek Su Molekülünün Etkisi

OH^- gibi bir nükleofil'e bağlı tek bir su molekülü bile mekanizmayı "doğrudan" çarpışmadan "dolaylı" (kompleks üzerinden) mekanizmaya kaydırabilir.

Hidrojen Bağı Ağları

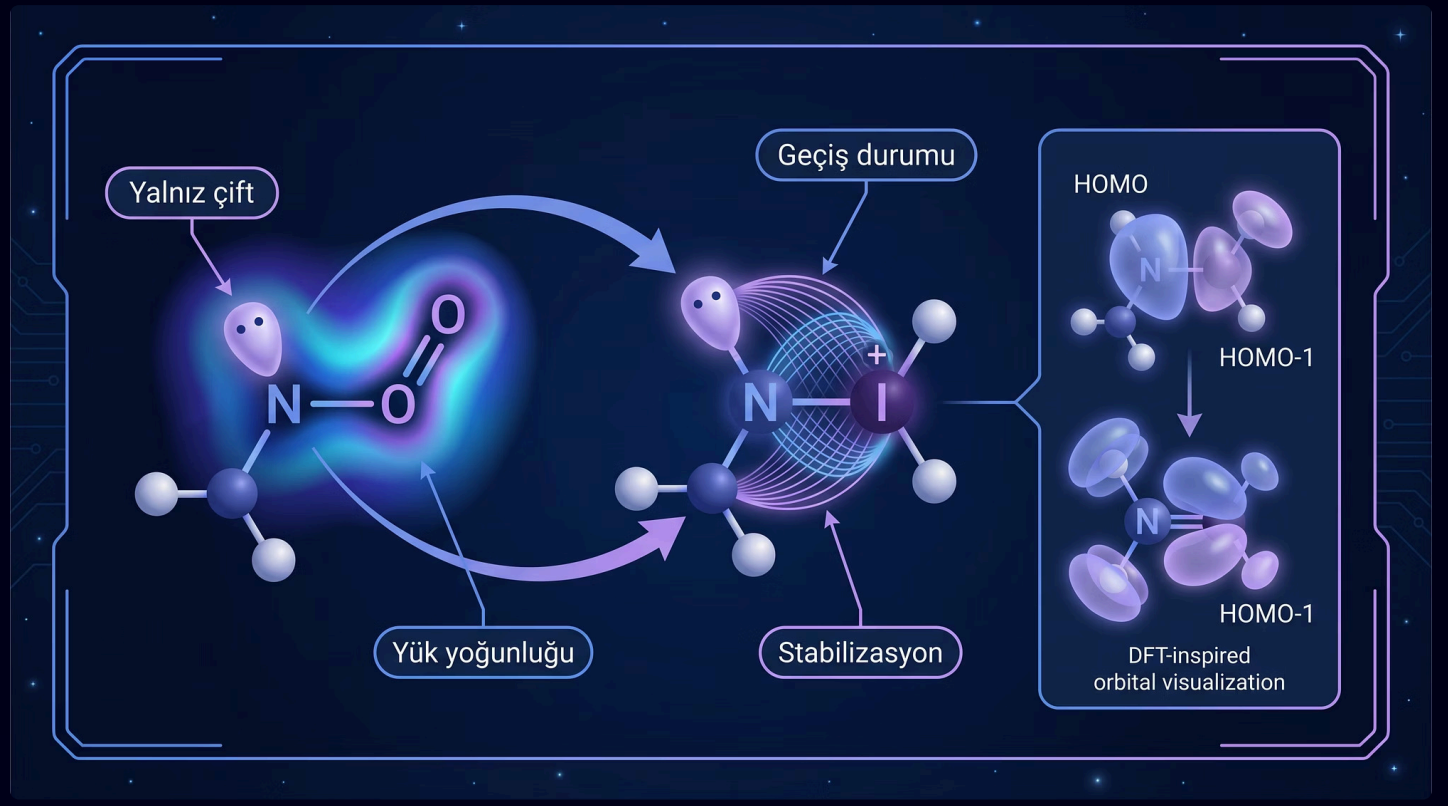
Reaktanlar arasındaki spesifik hidrojen bağı ağları, geçiş halinin enerjisini hassas biçimde değiştirir.

Aktif Bileşen

Çözücü pasif bir izleyici değil; reaksiyonu ayarlayan aktif bir bileşen olarak işlev görür.

Alfa Etkisinin Kökeni

Nükleofilik atomun bitişiğindeki atomda ortaklanmamış elektron çifti bulunmasının reaktiviteyi artırması olarak bilinen "Alfa Etkisi"nin (alfa-effect) kökenine ilişkin tartışmalar sürmektedir.



DFT Çalışmasının Bulgusu

Yakın tarihli bir DFT çalışması, bu etkinin yalnızca orbital etkileşimleriyle değil, büyük ölçüde elektrostatik etkileşimler ve sterik faktörlerle ilişkili olduğunu ortaya koymuştur.

Elektrostatik Stabilizasyon

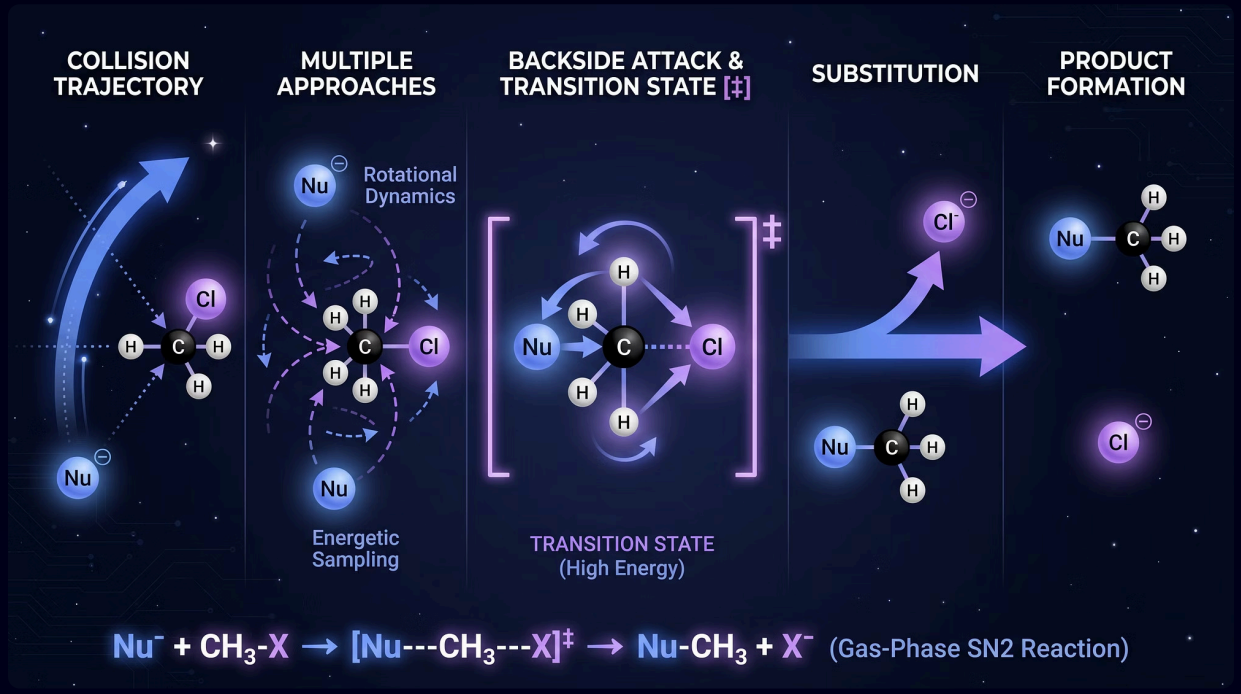
Geçiş halinin elektrostatik olarak stabilize edilmesi reaksiyon bariyerini düşürür.

Çok Parametreli Yapı

Bu bulgu, SN2 mekanizmasının çok parametreli bir yapıya sahip olduğunu bir kez daha doğrulamaktadır.

Geleneksel Dışı Mekanizmalar

Yüksek enerjili çarpışmalarda klasik tek adımlı modelın ötesinde iki özel mekanizma gözlemlenmiş veya teorik olarak haritalanmıştır.



Roundabout (Döner Kavşak)

Nükleofilin substrata çarptıktan sonra metil grubunun halojen etrafında birden fazla kez döndüğü ve ardından sübstitüsyonun gerçekleştiği yol — gaz fazı simülasyonlarında gözlemlenmiştir.

Double Inversion (Çift Devrilme)

Konfigürasyonun korunmasıyla (retention) sonuçlanan, iki kez inversiyonun gerçekleştiği nadir yol — genellikle çok yüksek enerji bariyerlerine sahiptir.

Ontolojik Not: "Nükleofil Saldırır" Yanılgısı

Kimya ders kitaplarında "nükleofil elektrofile saldırır" veya "en uygun yolu seçer" gibi ifadeler yaygın biçimde kullanılmaktadır.

İyon Seçim Yapamaz

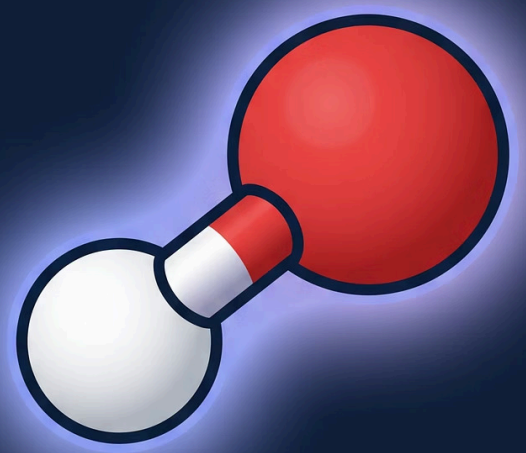
Hidroksit iyonu ne saldırı planı yapabilir ne de bir seçimde bulunabilir.

Gerçekte Olan

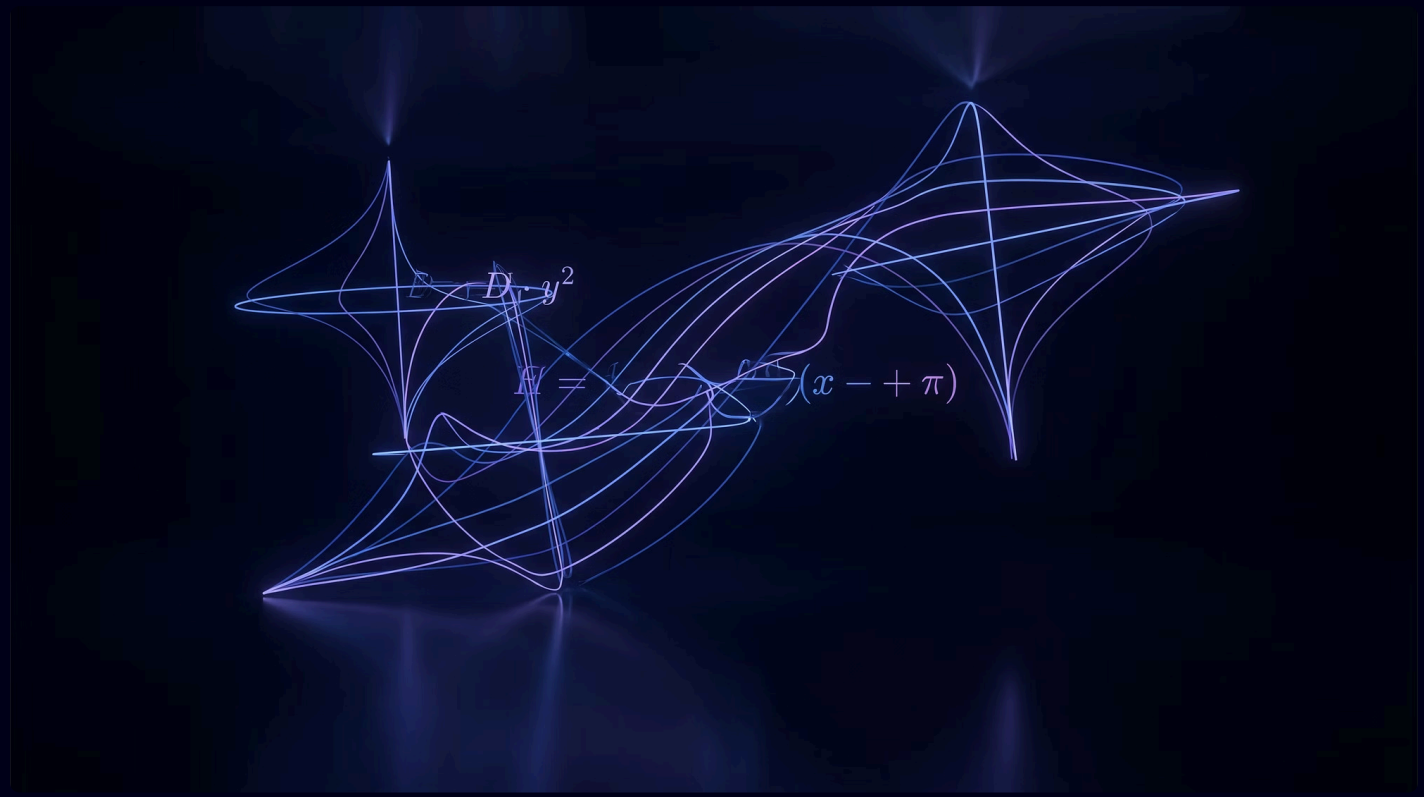
Gerçekleşen şey; elektrostatik potansiyel farklarının ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonlarının, maddeyi en düşük enerji seviyesine doğru sevk etmesidir.

Metaforun Perdesi

"Saldırı" metaforu, sürecin arkasındaki asıl faili — maddeye hükmeden kanunları ve o kanunları koyan iradeyi — maddenin kendisine indirgeyen bir perdelemedir.



Ontolojik Not: Kanun ile Yapıcı Ayrımı



Bir reaksiyon basamağını "doğa kanunu ile açıklamak", yalnızca olayın nasıl gerçekleştiğini tarif etmektir.

Hız Yasasının Sınırı

Hız yasası Hız = k[A][B], reaksiyonun sıklığını tarif eden matematiksel bir ifadedir; bu formülün kendisi olayı gerçekleştiren irade olamaz.

Pasife Aktif Atfetmek

Sterik engelin reaksiyonu "durdurduğu" ifadesi de pasif bir hacme aktif bir eylem atfeder; gerçekte elektron bulutlarının Pauli itmesi o yolu enerji açısından maliyetli hale getirir.

Kanun ve Yapıcı

Kanunlar maddenin davranışını belirleyen "komutlardır"; maddenin kendisi bu komutların yapıcısı değildir.

Hammadde ve Sanat Ayrımı: Kiralitenin İnşası

Karbon, hidrojen ve halojen atomları tek başlarına kiralite özelliğine sahip değildir.

Düzenin Ortaya Çıkışı

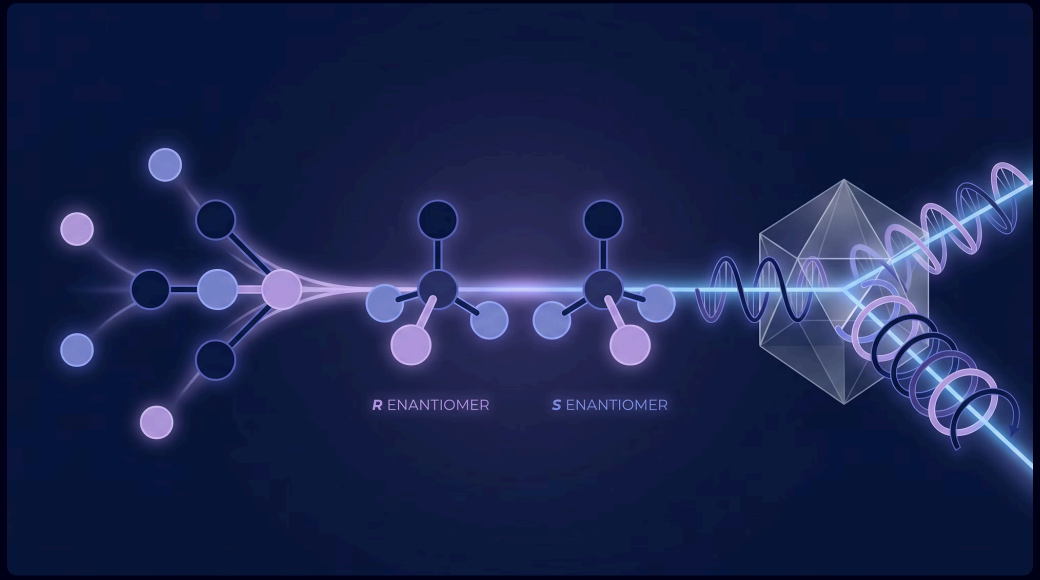
Bu atomlar SN2 reaksiyonuyla belirli bir düzen içinde bir araya getirildiğinde, ışığı polarize edebilen ve biyolojik sistemlerde ilaç ya da zehir olarak işlev gören kiral bir yapı ortaya çıkarılır.

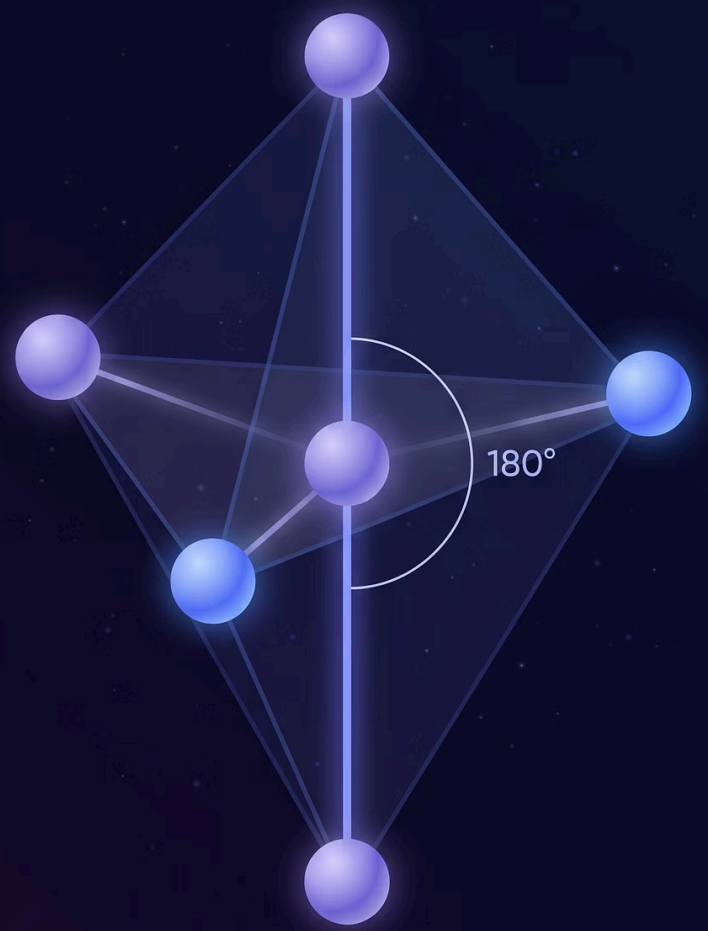
Bilginin Korunması

Walden devrilmesiyle (R) formunun (S) formuna dönüştürülmesi, bilginin ve düzenin moleküler düzeyde korunduğunu ve işlendiğini gösterir.

Terkipte Saklı Anlam

Bu özellik atomların kendisinde değil, onların belirli bir plan dahilinde birleştirilmesinde — terkipte — saklıdır.





Hammadde ve Sanat Ayrımı: Görünmez Kalıp

Geçiş halindeki trigonal bipiramidal yapı, reaksiyonun gerçekleşmesi için atomların girmesi gereken görünmez bir kalıptır.

Kalıba Dökülme Zorunluluğu

Reaktanlar bu kalıba dökülmeden ürüne dönüştürülemez.

Kalıbın Geometrisi

Kalıbın geometrisi — bağ açıları, bağ uzunlukları, 180°'lik doğrusallık zorunluluğu — maddenin tabiatına yerleştirilmiş bir yasayı yansıtır.

Kalıbın Kökeni

Hammaddenin bu kalıbı kendi kendine oluşturması imkansızdır; bu yapı, maddeye içkin değil, maddeye hükmeden bir ilim ve planın tezahürüdür.

Dersin Özeti: Nizamın Katmanları

SN2 mekanizması, maddenin mikro evreninde tesadüfe yer bırakmayan çok katmanlı bir nizamın tezahürüdür.

Kinetik Katman

İkinci dereceden hız yasası, her iki bileşenin de zorunlu etkileşimini matematiksel kesinlikte ortaya koyar.

Geometrik Katman

180°'lik arkadan yaklaşım ve Walden devrilmesi, orbital fazı uyumuna yerleştirilmiş geometrik bir zorunluluktur.

Dinamik Katman

Kabul konisi, titreşimsel kontrol ve çözücü etkisi, sistemi çok parametreli ve hassas dengeler üzerine kurulu kılar.

Ontolojik Katman

Şuursuz ve iradesiz atomlar, şuur ve irade gerektiren stereospesifik dönüşümleri tutarlı biçimde gerçekleştirmek üzere sevk edilmektedir.